ÜBER

ARSENWOLFRAMSÄURE

UND IHRE SALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

MAX FREMERY.

AUS KÖLN A. RH.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

DEM ANDENKEN

AN

SEINEN THEUREN VATER

IN VEREHRUNG GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0089

Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, dass Phosphorsäure und Arsensäure mit Molybdänsäure und Wolframsäure zu komplexen Säuren zusammentreten. Um die Erforschung dieser Verbindungen haben sich namentlich Finkener [1]), Debray [2]), Rammelsberg [3]), Scheibler [4]), Gibbs [5]) und Sprenger [6]) verdient gemacht.

Ueber Arsenwolframsäure speciell existiren nur einige Angaben von W. Gibbs, welche derselbe in den „Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences" Vol. XVI, pag. 134—137, veröffentlichte.

Es heisst dort in der Uebersetzung wie folgt:

„Mischt man die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit der Lösung eines arsensauren Alkalis, so bildet sich häufig ein weisser krystallinischer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit stark alkalisch wird. Diese Niederschläge sind Arsenwolframate und entsprechen im Allgemeinen den Phosphorwolframaten. Jedoch scheinen sie nicht den ausgeprägten Charakter dieser letzteren zu besitzen und bieten, so weit ich constatiren konnte, nicht den Gegenstand eines besondern Interesses."

---

[1]) Berichte deutsch. chem. Ges. Berlin 1878, S. 1638.

[2]) Compt. rendu. 78, 1408.

[3]) Berichte deutsch. chem. Ges. Berlin 10, 1776. Monatsberichte Berl. Acad. d. Wiss. 1877, 575.

[4]) Berichte deutsch. chem. Ges. Berlin, 1872, S. 801.

[5]) Proceedings of the American Academy 15, 1; 16, 109.

[6]) Sprenger: Inaugural-Dissertation, Halle 1880.

„Bei der Analyse der wenigen Salze dieser Reihe, welche ich studirt habe, verfolgte ich denselben Weg, welchen ich bei der Analyse der Phosphorwolframate eingeschlagen. Nothwendigerweise sind die Bedingungen jedoch in mancher Hinsicht verschieden. Arsensäure und Wolframsäure wurden zusammen durch salpetersaures Quecksilber gefällt, während die Lösung durch Quecksilberoxyd vollständig neutralisirt wurde."

„Die Lösung wurde durch ein Asbestfilter von dem Niederschlage filtrirt und dieser nach dem Trocknen geglüht, schliesslich über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Auf diese Weise wird die Arsensäure nahezu vollständig verflüchtigt."

„Die Gefahr einer Reduktion zu metallischem Arsen wird vermindert, wenn man den Tiegel mit dem Niederschlag in einen zweiten bedeckten Tiegel stellt, und sehr allmählich erhitzt. Die Arsensäure wird am besten als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt, unter Anwendung eines grossen Ueberschusses des Magnesiasalzes bei der ersten Fällung. Zwei Fällungen sind erforderlich um eine vollständige Trennung zu bewirken. Das Salz wurde auf einem Asbestfilter gesammelt und in der gewöhnlichen Weise getrocknet."

„Um Wasser oder Wasser und Ammoniak in diesen Salzen zu bestimmen, erhitzt man sie zweckmässig mit einer gewogenen Menge geschmolzenen wolframsauren Natrons: dabei ist nur zu beachten, dass das geschmolzene Wolframat ziemlich flüssig ist."

„Mit all' diesen Vorsichtsmassregeln erhält man ziemlich gute Resultate. Ich versuchte die Arsensäure von der Wolframsäure zu trennen durch Kochen des Salzes mit wässriger Phosphorsäure, Reduciren der Arsensäure zu arseniger Säure mittelst schwefliger Säure und Fällen der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid. Diese Methode scheint die besten Resultate zu geben, ist jedoch mühsam und umständlich."

Arsenwolframsaures Kali.

„Verhältniss von Arsensäure zu Wolframsäure 1 : 6."

„Löst man wolframsaures Kali von der Formel $12\,WO_3\,5\,K_2O$ auf, und fügt zu dieser wässrigen Lösung eine Lösung von saurem arsensaurem Kali, AsO_4KH_2, so bildet sich ein weisser, sehr feinkörniger Niederschlag. Wendet man einen Ueberschuss des Arsenates an und engt es auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein weisses unlösliches Salz aus, welches das saure Arsenwolframat ist. Die Analyse führt zu der Formel:

$$6\,WO_3 . As_2O_5 . 3\,K_2O . 3\,H_2O$$

und ist die Bildung des Salzes aus nachstehender Gleichung ersichtlich:

$$12\,WO_3\,5\,K_2O + As_2O_5K_2O\,2\,H_2O + 4\,H_2O =$$
$$2\,(6\,WO_3 . As_2O_5 . 3\,K_2O . 3\,H_2O)$$

In Kalilauge ist das Salz leicht löslich."

Arsenwolframsaures Ammonium.

„Bringt man arsensaures Ammonium und neutrales wolframsaures Natrium in Lösung zusammen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar; nach einiger Zeit jedoch bildet sich ein dichter weisser krystallinischer Niederschlag, welcher sich nach Verlauf von 12 Stunden vollständig abgeschieden hat. In kochendem Wasser ist dieser Niederschlag leicht löslich; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt er jedoch nicht aus, sondern bleibt als weisse amorphe Masse zurück. Löst man diese Masse in Wasser, so fällt Salpetersäure aus dieser Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in der sauren Lösung und in Wasser kaum sich löst."

„Die Analyse dieses Salzes führte, wenn auch nur annähernd, zu der Formel:

$$6\,WO_3 . As_2O_5 . 4\,(NH_4)_2O . 2\,H_2O + 3\,aq."$$

Arsenwolframsaures Silber.

„Verhältniss der Arsensäure zur Wolframsäure 1 : 16."

„Dieses Salz wurde folgendermassen erhalten: 100 Gramm neutrales wolframsaures Natron und 25 Gramm Arsensäure wurden zusammen gelöst, die Lösung eine zeitlang gekocht, dann filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Nach einem Tage schieden sich aus dieser Lösung reichlich Krystalle von arsensaurem Natron aus. Aus der, von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit ein weisser mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde wieder gelöst und ein Ueberschuss von Natriumbromid zu der Lösung gefügt. Der dadurch erzeugte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen in heissem Wasser gelöst und zu der Lösung Silbernitrat zugefügt. Es schied sich hierdurch ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, gemengt mit rothbraunen Krystallen von arsensaurem Silber. Die Masse wurde mit stark ver-

dünnter Salpetersäure behandelt, welche das arsensaure Silber auflöst. Die zurückbleibende Masse erscheint unter dem Mikroskop als ein Haufwerk weisser, undurchsichtiger, nadelförmiger Krystalle. Das Salz ist in kaltem Wasser kaum löslich. Die Analyse passt leidlich zu der Formel:

$$16\,WO_3 . As_2O_5 . 6\,Ag_2O + 11\,aq.“$$

Es stellt Gibbs demnach 2 Reihen von Arsenwolframaten auf. Die eine, in welcher das Verhältniss der Wolframsäure 1 : 6 ist, wird repräsentirt durch ein Kalisalz und ein Ammonsalz; der zweiten, in welcher dieses Verhältniss 1 : 16 ist, entspricht ein Silbersalz.

Da ich mich eingehender mit der Untersuchung der Arsenwolframsäure und ihrer Salze zu befassen gedachte, erschien es mir wünschenswerth, von der Säure selbst auszugehen:

Zur Darstellung gab ich dem Ammoniumwolframat vor dem wolframsauren Natron den Vorzug, weil sich das Ammoniak aus einem Niederschlag bei Weitem leichter und vollständiger auswaschen lässt, wie die Alkalien.

Das auf seine Reinheit geprüfte Ammoniumwolframat wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung unter lebhaftem Schütteln in eine überschüssige Menge Barytwasser eingetragen.

Man fällt die Lösung des Bariumhydroxyds zweckmässig in einem grossen Rundkolben, indem man die Lösung des Ammoniumwolframats mittelst eines Trichters mit langem Rohr in kleinen Portionen einträgt.

Das auf diese Weise gefällte Bariumwolframat wurde mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, die überstehende Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag so oft mit heissem Wasser digerirt, bis durch die Nessler'sche Lösung die Anwesenheit von Ammoniak nicht mehr

zu konstatiren war. Der Niederschlag wurde dann wieder mehrere Stunden mit einem Zusatz von Bariumhydroxyd erwärmt und von neuem ausgewaschen. Durch dieses abermalige Digeriren mit Baryt erreicht man, dass auch die letzten Spuren von Ammoniumwolframrat zersetzt werden.

Eine Analyse des auf diese Weise dargestellten wolframsauren Baryts ergab nach vollständigem Trocknen des Salzes:

BaO	39,74
WO_3	60,23

und letzteres entspricht daher der einfachen Formel $BaWO_4$.

100 Gramm dieses wolframsauren Baryts wurden in einer wässrigen Lösung von Arsensäure, deren Gehalt an Arsensäure derart bemessen war, dass die entstehende Säure der von Sprenger dargestellten Phosphorwolframsäure entsprach, suspendirt. Der Niederschlag wurde dann durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt und mit einem kleinen Ueberschuss derselben auf dem Wasserbad längere Zeit mässig erwärmt.

Diese Methode der Darstellung stammt von Herrn Professor Finkener, welcher sie bei der Bereitung der Phosphormolybdänsäure benutzte.

Durch abwechselndes, tropfenweises Zusetzen von Barytwasser und Schwefelsäure lässt sich der Ueberschuss der letzteren auf ein Minimum reduciren. Ein Ueberschuss von Baryt ist zu vermeiden, weil das Bariumsalz der Säure in Wasser leicht löslich ist, und somit in Lösung bleiben würde.

Die auf diese Weise erhaltene gelbe Lösung der Säure wurde durch Decantiren von dem schwefelsauren Baryt getrennt und unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt.

Unterlässt man den Zusatz von Salpetersäure, so färbt sich die Lösung durch theilweise Reduction blaugrau.

Setzt man das Eindampfen über eine gewisse Concentration der Lösung hinaus fort, so zersetzt sich die Säure beim Erkalten unter Abscheidung weisser schleimiger Wolframsäure, $H_2WO_4 + H_2O$, welche sich beim Kochen zwar löst, beim Erkalten jedoch von neuem ausfällt. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde die Lösung schliesslich im Vacuum neben Schwefelsäure eingeengt. Zunächst schieden sich einzelne Krystalle in Form langer Nadeln aus; beim weiteren Eindampfen jedoch erstarrte die Masse unter Abscheidung schleimiger Wolframsäure.

Es wurden daher weitere Versuche mit relativ stets wachsenden Mengen Arsensäure gemacht, aber auch dann trat stets noch eine Abscheidung von Wolframsäure ein, welche jedoch mit wachsendem Gehalt an Arsensäure abnahm.

Vollständig wurde die Abscheidung der Wolframsäure erst vermieden bei einem Verhältniss von 2 Arsensäure zu 9 Wolframsäure.

Aus dieser Lösung krystallisirt beim Eindunsten im Vacuum die Säure in goldgelben Blättchen; die frei ausgebildeten erscheinen in Form sechsseitiger gestreckter Tafeln.

Man kann diese Lösung, ohne eine Zersetzung zu befürchten, bei etwa 50° C. soweit eindampfen, dass sich bei langsamer Abkühlung einzelne Krystalle ausscheiden.

Treibt man das Eindampfen jedoch weiter, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer gelben durchsichtigen gummiartigen Masse, in welcher einzelne Krystalle eingebettet erscheinen. Jedoch tritt auch hierbei eine Zersetzung nicht ein, denn es geht auf Zusatz weniger cc. Wasser Alles wieder in Lösung.

Die gesättigte Lösung der Säure zeichnet sich aus

durch ein ausserordentlich hohes specifisches Gewicht. Es beträgt bei 16° C. 3,279. Zur Bestimmung desselben wurden Krystalle, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt waren, gelöst und die Lösung durch freiwilliges Verdunsten soweit concentrirt, bis sich einzelne Krystalle ausschieden.

Die überstehende gesättigte Lösung wurde abgegossen, unter dem Rezipienten ausgepumpt und in ein Pyknometer gebracht. Nachdem das Volum ein constantes geworden wurde unter Beobachtung der Temperatur gewogen. Es ergaben sich folgende Daten:

Gewicht des Pyknometers mit Säure 113,6477 gr., Gewicht des Pyknometers mit Wasser, berechnet auf gleiche Temperatur und Volumen 44,0326, Gewicht des Pyknometers 13,4896.

Demnach specifisches Gewicht der Säure

$$\frac{(113{,}6477 - 13{,}4896)}{(44{,}0326 - 13{,}4896)} = 3{,}279.$$

Zum Vergleich führe ich einige andere Lösungen an, deren specifisches Gewicht als besonders hoch gilt:

Kaliumquecksilberjodid [1] 3,196,
Cadmiumborowolframat [2] 3,28,
Bariumquecksilberjodid [3] 3,575.

Zur Analyse wurden durch dreimaliges Umkrystallisiren gereinigte Krystalle benutzt:

Um dieselben von der Mutterlauge zu trennen, wurden sie in ein mit einer Einschnürung versehenes starkes Glasrohr gebracht. Ein Platinnetz, welches auf dieser Einschnürung ruht, verhindert, dass die Krystalle durch die Verengung hindurchgleiten, während die Mutterlauge durch horizontales Schwenken des Rohrs an einer 2 Meter

[1] Victor Goldschmidt, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1881.
[2] Daniel Klein, Bull. soc. chim. 35, 492—495.
[3] C. Rohrbach: Ann. d. Phys. & Chem. Neue Folge 20, 169—174.

langen starken Schnur leicht und vollkommen von den Krystallen abgeschleudert werden kann.

Will man die Mutterlauge nicht verlieren, so verschliesst man zweckmässig den unteren Theil des Rohrs mit einem Korken.

Die auf diese Weise von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden neben Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Sie verwittern dabei nicht, nehmen jedoch in Folge geringer Reduction eine grünliche Farbe an.

Zur Wasserbestimmung wurde eine abgewogene Menge der Krystalle in eine trockene, gut verkorkte Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht. Die Kugelröhre wurde einerseits mit einem Apparate, der dazu dient, trockne Luft hindurchzuleiten, anderseits mit einem Chlorcalciumrohr, dessen Gewicht bekannt war, verbunden und in einem Luftbade, das zum Durchlegen der Röhre eingerichtet war, bei allmählich steigender Temperatur erwärmt.

Das Wasser geht ziemlich gleichmässig weg; um die letzten Spuren, die sehr fest gebunden sind, auszutreiben, muss man das Rohr bis zur schwachen Rothgluth erhitzen.

Bei dieser Temperatur nehmen die Krystalle eine braungelbe Farbe an; nach dem Erkalten erscheinen sie citronengelb. Die entwässerte Säure löst sich weder in starker Ammoniakflüssigkeit, noch in Wasser.

Um die Arsensäure von der Wolframsäure zu trennen, wurde zunächst versucht, sie zu arseniger Säure zu reduciren und letztere mittelst Schwefelwasserstoff zu fällen.

Diese Reduction liess sich jedoch weder durch Erhitzen mit schwefliger Säure noch mit Jodkalium in stark salzsaurer Lösung realisiren. Während schweflige Säure die Arsensäure leicht in arsenige Säure überführt, und Arsensäure durch Jodkalium in stark salzsaurer Lösung schon

in der Kälte unter Abscheidung von Jod zu arseniger Säure reducirt wird, waren beide Reductionsmittel auf die Arsenwolframsäure ohne Einfluss, eine Thatsache, welche für die Beständigkeit dieser Verbindung spricht. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte warme Lösung der Säure bewirkte nach sechsstündiger Einwirkung nur eine Blaufärbung in Folge geringer Reduction von Wolframsäure; eine Abscheidung von Schwefelarsen trat dagegen nicht ein.

Ein weiterer Versuch, die Säure in ihre Componenten zu zerlegen, wurde in der Weise angestellt, dass sie in einem Porcellanschiffchen in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffgases erhitzt wurde.

Die Operation wurde in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase ausgeführt. Das eine Ende des Rohrs war ausgezogen, umgebogen und durch einen Kork in eine dreitheilige Vorlage geführt, welche mit Wasser gefüllt war.

Es wurde dabei beabsichtigt, die Arsensäure als Arsentrichlorid überzudestilliren. Der Versuch ergab vollständig negatives Resultat.

Selbst bei dunkler Rothgluth bildete sich kein Arsentrichlorid, dagegen bedeckten sich die Wände des Rohres bei dieser Temperatur mit einem grünen strahligen Sublimat. Es ist nun bekannt, dass Molybdänsäure beim Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas schon bei 150—200° C. die weisse krystallinische und sehr flüchtige Verbindung $Mo(OH)_2Cl_2$ giebt. Eine ähnliche, freilich bei weitem nicht so flüchtige Verbindung scheint bei höherer Temperatur auch die Wolframsäure zu liefern.

Eine Ueberführung der Arsensäure in Arsentrichlorid hätte sich ohne Zweifel leicht in der Weise realisiren lassen, dass man zunächst durch Erhitzen in einem reducirenden Gasstrom, etwa Wasserstoffgas, die Arsensäure in arsenige Säure übergeführt hätte. Da sich jedoch, wie

der erste Versuch ergeben, auch Wolframsäure verflüchtigt, so hätte dieses Verfahren doch zu keiner scharfen Trennung geführt, und wurde daher aufgegeben.

Schliesslich wurde versucht, durch Zusatz von Magnesiasalz zur stark ammoniakalischen Lösung der Säure die Arsensäure abzuscheiden. Da dies Verfahren umständlich und mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so wurde es zuletzt eingeschlagen.

Zunächst ist es schwierig, eine ammoniakalische Lösung der Säure zu erhalten. Setzt man Ammoniak zur wässrigen Lösung der Säure oder trägt man umgekehrt die wässrige Lösung der Säure in starkes Ammoniak ein, so bildet sich in beiden Fällen ein weisser schleimiger Niederschlag, der sich auch bei anhaltendem Kochen mit Ammoniak nicht löst.

Setzt man Ammoniak zu der heissen Lösung der Säure im Ueberschuss, so bildet sich dieser Niederschlag ebenfalls.

Verfährt man dagegen derart, dass man in die dem Sieden nahe wässrige Lösung der Säure Ammoniak tropfenweise einfliessen lässt, und dabei beobachtet, dass der entstehende Niederschlag sich stets wieder gelöst hat, bevor neues Ammoniak hinzufliesst, so erhält man unter Entfärbung der Flüssigkeit eine klare Lösung.

Sobald die Entfärbung eingetreten, kann man, ohne die Entstehung eines Niederschlags befürchten zu müssen, starkes Ammoniak im Ueberschuss zusetzen.

Zu der so erhaltenen stark ammoniakalischen Lösung wurde nun Magnesiasalz im Ueberschuss gesetzt, und das Ganze 48 Stunden unter einer dicht schliessenden Glasglocke stehen gelassen, um ein Abdunsten des Ammoniaks zu vermeiden.

Ein Zusatz von Alkohol, welcher die vollständige Abscheidung der arsensauren Ammoniak-Magnesia begünstigt, ist in diesem Falle nicht thunlich, da dann auch

nicht unbeträchtliche Mengen wolframsauren Ammons in den Niederschlag eingehen.

Die arsensaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltrirt, mit stark ammoniakalischem Wasser, welchem $^1/_4$ Vol. absoluten Alkohols zugesetzt war, ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst und die Lösung in starkes Ammoniak, welches mit etwas Magnesiasalz versetzt war, einfliessen lassen. Dadurch erreicht man, dass die in dem Niederschlag enthaltene Wolframsäure bis auf Spuren in Lösung geht.

Das Filter wurde mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte.

Nach abermaligem 48stündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und im Luftbade bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; er hat dann die Zusammensetzung $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ und enthält 60,526 % As_2O_5. Da sowohl Filter wie Niederschlag sehr hygroskopisch sind, geschieht das Wägen zweckmässig zwischen zwei durch eine Messingklemme zusammengehaltenen, genau auf einander geschliffenen Uhrgläsern.

Ob diese Uhrgläser dicht schliessen, erprobt man in der Weise, dass man einen Tropfen Wasser zwischen dieselben bringt, zusammenklemmt und wägt; wägt man dann nach 4 Stunden etwa wieder, so darf sich das Gewicht nicht geändert haben.

Die derart bestimmte arsensaure Ammoniak-Magnesia enthält noch Spuren von Wolframsäure, welche sich jedoch gewichtsanalytisch nicht bestimmen liessen.

Setzt man bei der Fällung Weinsäure zu, so ist der Niederschlag zwar frei von Wolframsäure, enthält jedoch beträchtliche Mengen weinsaurer Magnesia, wie sich das durch Erhitzen mit destillirter Schwefelsäure leicht nachweisen lässt.

Zur Bestimmung der Wolframsäure wurde die von der arsensauren Ammoniak-Magnesia getrennte Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Das Abdampfen muss anfänglich bei niedriger Temperatur stattfinden, um wegen des Gehalts der Lösung an Ammoniak ein Spritzen zu vermeiden.

Die vollständig trockne Salzmasse wurde mit starker Salzsäure übergossen, wobei sich die Wolframsäure, namentlich beim Erwärmen, von intensiv gelber Farbe abscheidet.

Die Salzsäure wurde zunächst auf dem Wasserbad, dann im Luftbad bei einer Temperatur von 120° C. vollständig verjagt. Diese Operation muss mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, da man durch Verspritzen leicht einen Verlust erleidet.

Die derart getrocknete Salzmasse wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Operation des Eindampfens und Trocknens wiederholt.

Schliesslich wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, erwärmt und die Wolframsäure abfiltrirt.

Der Niederschlag ist mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen, denn wäscht man ihn mit Wasser allein aus, so geht er trübe durchs Filter.

Trotz der grossen Sorgfalt, mit welcher die Operation ausgeführt war, zeigte sich das Filtrat doch noch wolframsäurehaltig: es wurde durch nascirenden Wasserstoff intensiv gebläut.

Da dieses Verfahren zu keinem befriedigenden Resultat führte, wurde die Abscheidung mittelst Schwefelsäure versucht. Das Filtrat einer zweiten Arsensäure-Bestimmung wurde in der Platinschale zur Trockne verdampft, und aus der rückständigen Salzmasse wurde das Chlorammon durch stärkeres Erhitzen und schliesslich durch Glühen weggeraucht.

Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Schwefelsäure aufgenommen, wiederum zur Trockniss verdampft und die überschüssige Schwefelsäure weggeraucht. Dann wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad die Wolframsäure abfiltrirt.

Das Filtrat ist in diesem Falle frei von Wolframsäure.

Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag möglichst vom Filter getrennt, und dieses für sich eingeäschert. Darauf wurde die übrige Wolframsäure in den Tiegel gebracht und längere Zeit bei Luftzutritt geglüht. Man thut gut, beim Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammon auf die Wolframsäure zu legen; nur hierdurch gelingt es, die letzten Spuren Schwefelsäure, welche hartnäckig festgehalten werden, zu verjagen.

Um eine etwa eingetretene Reduction unschädlich zu machen, wurde die Wolframsäure nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht; sie erscheint dann von rein gelber Farbe.

An dieser Stelle mag auch noch der Versuch Erwähnung finden, die Arsensäure in der arsensauren Ammoniak-Magnesia volumetrisch zu bestimmen.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung der arsensauren Ammoniak-Magnesia mit Jodkalium, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod entbunden. Energischer noch erfolgt diese Umsetzung beim Erwärmen.

Durch Bestimmung des entbundenen Jods mittelst einer Lösung von thioschwefelsaurem Natrium lässt sich, falls die Umsetzung zwischen Arsensäure und Jodkalium eine vollständige ist, rückwärts auf die Menge der Arsensäure schliessen. Zur Prüfung dieser Methode auf ihre Brauchbarkeit stellte ich eine grössere Menge reiner arsensaurer Ammoniak-Magnesia dar. Die mit dieser angestellten Titrirungen ergaben, trotz aller Vorsicht und

obgleich stets unter möglichst gleichen Umständen gearbeitet wurde, nicht derart übereinstimmende Resultate, wie sie zu einer scharfen Bestimmung wünschenswerth erscheinen.

Die Analyse der Säure ergab folgende Daten:

2,5242 gr. Säure gaben:
0,2491 gr. H_2O

3,378 gr. Säure gaben:
2,7369 gr. WO_3
0,495 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O =$
0,2996 gr. As_2O_5.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung

9,87 %	H_2O
81,02 „	WO_3
8,87 „	As_2O_5
99,76 %	

Es verhalten sich also:

As_2O_5		WO_3		H_2O
8,87		81,02		9,87
230		232		18
0,03856	:	0,3492	:	0,54834
1	:	9,05	:	14,2

Nun ergiebt sich, aus den bei der Bestimmung der Arsensäure erörterten Gründen, dass die gefundene Menge der Arsensäure stets etwas geringer ist, als die in Wirklichkeit vorhandene. Die Differenz rührt daher, dass bei der ersten Fällung der Arsensäure mittelst Magnesiasalz es nicht statthaft ist, Alkohol zuzusetzen; nur durch einen Zusatz von Alkohol aber gelingt es, eine vollständige Abscheidung der arsensauren Ammoniak-Magnesia aus der ammoniakalischen Lösung herbeizuführen.

Dieser Fehler ist, da bei einem Zusatz von Alkohol eine bedeutende Menge Wolframsäure in den Niederschlag mit eingeht, nicht zu umgehen.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass beim Auswaschen der arsensauren Ammoniak-Magnesia mit verdünntem alkoholischem Ammoniak stets geringe Mengen des Niederschlags in Lösung gehen.

In Berücksichtigung dieses kleinen nicht zu vermeidenden Fehlers in der Bestimmung der Arsensäure wird man der Arsenwolframsäure wohl, ohne einen Fehler zu begehen, die Formel:

$$As_2O_5\ 9\,WO_3 + 14\,H_2O$$

geben können.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	9,84 %	9,87 %
WO_3	81,23 „	81,02 „
As_2O_5	8,93 „	8,87 „
	100,00 %	99,76 %

Um über die Werthigkeit und die Constitution dieser Säure Aufschluss zu erhalten, wurden mehrere Salze dargestellt und analysirt.

Für die Darstellung wurde zunächst der von Sprenger [1]) behufs Darstellung der phosphorwolframsauren Salze eingeschlagene Weg befolgt.

Sprenger erhielt die Salze durch Zusatz der betreffenden Carbonate zur stark verdünnten Lösung der Säure und durch Einengen der Lösung neben Schwefelsäure im Vacuum. Die mit der Arsenwolframsäure in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen durchaus resultatlos.

[1]) Sprenger. Inaugural-Dissertation. Halle 1880.

Beim Zusatz des kohlensauren Salzes zur wässrigen Lösung der Säure erhält man, wenn man eine gewisse Grenze nicht überschreitet, eine klare Lösung. Beim Eindengen im Vacuum neben Schwefelsäure erstarrt jedoch die Lösung unter Abscheidung schleimiger Wolframsäure zu einer undurchsichtigen Masse: eine Krystallisation tritt in keinem Falle ein.

Die Umsetzung zwischen dem kohlensauren Salz und der Säure erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, energisch beim Erwärmen. Durch einen Ueberschuss des kohlensauren Salzes wird ein weisser Niederschlag erzeugt, indem wahrscheinlich die Säure beim Ueberschreiten der Basicität in ihre Componenten zerlegt wird.

Da hiernach Carbonate im Ueberschuss zersetzend auf die Säure einzuwirken scheinen, wurde versucht, durch Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit Lösungen salpetersaurer Salze die gewünschten Salze der Arsenwolframsäure zu erhalten.

Dieses Verfahren liefert in der That auch durchweg gute Resultate, und die Umsetzung erfolgt besonders gut in der Wärme, so dass man auf diesem Wege eine Reihe ausgezeichnet krystallisirender Salze erhält.

Die Art der Darstellung wird bei Besprechung der einzelnen Salze noch besondere Erwähnung finden.

Arsenwolframsaures Ammoniumoxyd.

Wie schon frühen erwähnt, erhält man auf Zusatz von wässrigem Ammoniak zur Lösung der Säure unter Entfärbung einen weissen schleimigen Niederschlag.

Auch aus der durch tropfenweises Zusetzen von Ammoniak zur heissen wässrigen Lösung der Säure er-

haltenen klaren Lösung scheidet sich beim Einengen ein weisser Niederschlag ab. Dieser Niederschlag löst sich kaum in kaltem, dahingegen, wenn auch in relativ nur geringer Menge, in siedendem Wasser.

Beim Erkalten dieser Lösung scheidet er sich jedoch als solcher wieder ab, eine Krystallisation tritt dagegen nicht ein. Lässt man den weissen Niederschlag längere Zeit mit der überstehenden Lösung stehen, so zeigen sich in demselben nach etwa 3 Wochen mm.-lange weisse undurchsichtige Krystalle.

Anscheinend sind es tetragonale Pyramiden; eine Messung liess sich nicht ausführen, da die Kanten abgerundet sind.

Diese Krystalle lösen sich nur schwer in siedendem Wasser.

Es gelingt nicht, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, da sie sich nicht als solche, sondern in Form eines weissen Niederschlags beim Einengen aus der Lösung wieder ausscheiden.

Durch schnelles Abspülen mittelst kalten Wassers wurden die Krystalle möglichst von dem sie einhüllenden Niederschlage befreit und durch Abschwenken sodann oberflächlich getrocknet.

Das Trocknen der Krystalle wurde sodann bis zum constanten Gewicht neben Chlorcalcium fortgesetzt. Bei der Analyse wurden Wasser und Ammoniak in einer besonderen Portion bestimmt, während die Bestimmung der Arsensäure und der Wolframsäure nach der früher angedeuteten Methode aus ein und derselben Portion erfolgte.

Das Ammoniak wurde in einem tubulirten Kolben durch Erhitzen mit Aetznatron ausgetrieben und das Gas in einer dreitheiligen, mit stark verdünnter Salzsäure gefüllten Vorlage aufgefangen.

Ist die Salzsäure nicht hinlänglich verdünnt, so liegt

die Gefahr nahe, dass mit den durchstreichenden Luftblasen Nebel von Chlorammonium entweichen.

Nach Beendigung der Operation wurde der Inhalt der Vorlage in eine Porzellanschale gespült und unter Zusatz von Platinchlorid auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockniss eingedampft. Nach dem vollständigen Erkalten wurde mit einer Mischung von 2 vol. Alkohol auf 1 vol. Aether aufgenommen und nach halbstündigem Stehen der Platinsalmiak abfiltrirt. Dieser wurde nach dem Trocknen durch vorsichtiges Glühen bei langsam steigender Temperatur in Platin übergeführt.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Daten:

2,5738 gr. des Salzes gaben:
2,0201 gr. WO_3
0,2335 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O =$
0,1413 gr. As_2O_5

2,7925 gr. des Salzes gaben:
0,9270 gr. Pt, entsprechend:
0,2441 gr. $(NH_4)_2O$

3,5487 gr. des Salzes gaben:
0,2615 gr. H_2O.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

7,37	%	H_2O
78,49	„	WO_3
5,49	„	As_2O_5
8,74	„	$(NH_4)_2O$
100,09	%	

Es verhalten sich also:

As_2O_5		WO_3		$(NH_4)_2O$		H_2O
5,49		78,49		8,74		7,37
230		232		52		18
0,02387	:	0,33831	:	0,16808	:	0,40945
1	:	14,17	:	7,04	:	17,15

Unter Berücksichtigung der bei, der Bestimmung der Arsensäure stets sich ergebenden, Differenz wird man nicht fehlgehen, dem Salz die Formel $7\,(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 14WO_3 + 17\,H_2O$ zu geben:

Berechnet:		Gefunden:
$(NH_4)_2O$ =	8,77 %	8,74 %
WO_3 =	78,30 „	78,49 „
As_2O_5 =	5,59 „	5,48 „
H_2O =	7,37 „	7,37 „
	100,00 %	100,09 %

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit einer nicht zu concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und überlässt die Mischung dem freiwilligen Verdunsten, so scheiden sich kleine gelbgrüne Krystalle von arsenwolframsaurem Ammon aus, welche sich sowohl durch Farbe als auch durch die Krystallform wesentlich von dem oben beschriebenen Salz unterscheiden.

Engt man die Mischung der Säure mit dem salpetersauren Ammon auf dem Wasserbade ein und lässt die concentrirte Lösung langsam erkalten, so bedeckt sich der Boden des Gefässes mit einer Kruste gelber, stark glänzender Krystalle. Die Lösung ist stark salpetersäurehaltig, wie sich dies beim Eindampfen sowohl durch den Geruch, als auch durch die Nebel, welche ein mit Ammoniak befeuchteter, über die Schale gehaltener Glasstab hervorrief, constatiren liess.

Es treibt also die Arsenwolframsäure, wie dies später noch weiter ausgeführt werden soll, namentlich in der Wärme die Salpetersäure aus ihren Salzen aus.

Die Krystalle wurden aus der Lösung herausgenommen und durch Abschleudern möglichst von der Mutterlauge getrennt.

Nach dem Wiederauflösen und Eindengen der Lösung

auf dem Wasserbade scheiden sich beim Erkalten grosse Krystalle bis zu 1 cm. Kantenlänge aus.

Ueberlässt man die Lösung dahingegen dem freiwilligen Verdunsten, so erhält man nur kleine, durch eingetretene Reduction grüngefärbte Krystalle. Die gelbgrünen Krystalle gehören wahrscheinlich dem triklinen System an.

Beobachtet wurde:

∞ P (110) ∞ P ∞ (010) 0 P (001) und ein Klinodoma.

Spaltbar sind die Krystalle nach der Basis.

Genaue Messungen liessen sich jedoch nicht vornehmen, da sich die Krystalle beim Herausnehmen aus der Lösung rasch mit einer matten weissen Schicht überziehen. Auch in feuchter Atmosphäre liess sich eine Messung nicht realisiren, da selbst dann die Krystalle oberflächlich verwittern.

Sie erscheinen meist zu grossen Drusen verwachsen und zeigen einen lebhaften Glanz; zwischen den Fingern zerbröckeln sie leicht.

Zur Analyse wurde das Salz durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Da die Krystalle schon beim Liegen an der Luft verwittern, so ist ein Trocknen derselben über Schwefelsäure oder Chlorcalcium nicht thunlich; sie zerfallen dabei in kürzester Frist zu einem gelben Pulver.

Durch Abschleudern erhält man dagegen nahezu trockene Krystalle, ohne ein Verwittern befürchten zu brauchen.

Das Abwägen geschah zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem gut verkorkten Glasröhrchen.

Schwieriger wie von der Säure ist von diesem Salz eine ammoniakalische Lösung zu erhalten, doch gelingt es immerhin mit einiger Vorsicht.

Bei der Bestimmung der Wolframsäure wurde eine

Controlbestimmung in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Salzes, mit Schwefelpulver gemengt, im Rose'schen Tiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt wurde.

Dieses Glühen muss man, um nicht von den Dämpfen der entweichenden arsenigen Säure belästigt zu werden, unter einem gut ziehenden Abzuge ausführen.

Das sich bildende Schwefelarsen verbrennt zum Theil zu arseniger Säure, zum Theil bildet es am Deckel des Tiegels ein glasiges rothes Sublimat. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel bei Luftzutritt erhitzt und dadurch das Schwefelwolfram in Wolframsäure übergeführt. Es gelingt jedoch nicht, durch einmaliges Erhitzen mit Schwefelpulver in reducirender Atmosphäre und nachheriges Glühen bei Luftzutritt die Arsensäure vollständig zu verjagen. Die Operation wurde daher wiederholt, bis das Gewicht des Tiegels ein constantes geworden.

Mittelst der Marsh'schen Probe liess sich in der Wolframsäure kein Arsen mehr nachweisen, Die Menge der auf diesem Wege bestimmten Wolframsäure differirte von der durch Abscheiden mittelst Schwefelsäure gefundenen um 0,02 %.

Es ergaben:

2,5537 gr. des Salzes:
2,2158 gr. WO_3
0,1907 gr. $NH_4MgAsO_4 + {}^1/_2\, H_2O =$
0,1154 gr. As_2O_5

3,5431 gr. des Salzes:
0,4145 gr. Pt, entsprechend:
0,1091 gr. $(NH_4)_2O$

3,2794 gr. des Salzes:
0,2083 gr. H_2O.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

86,77 %	WO_3
4,52 „	As_2O_5
3,08 „	$(NH_4)_2O$
6,35 „	H_2O
100,72 %	

Es verhalten sich demnach:

As_2O_5		WO_3		$(NH_4)_2O$		H_2O
4,52		86,77		3,08		6,35
230		232		52		18
0,01965	:	0,37401	:	0,05923	:	0,3528
1	:	19,04	:	3,02	:	17,96

Und demnach kommt dem Salz die Formel zu:

$$3\,(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 19\,WO_3 + 18\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
WO_3	86,12 %	86,77 %
As_2O_5	4,50 „	4,52 „
$(NH_4)_2O$	3,05 „	3,08 „
H_2O	6,33 „	6,35 „
	100,00 %	100,72 %.

Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass sich aus der Lösung der vorher beschriebenen Säure durch Einführen von Basis ein Salz ausscheidet, welches sich von einer andern Säure herleitet, die von der ersteren durch einen relativ höheren Gehalt an Wolframsäure unterschieden ist: Es tritt also eine Spaltung der ursprünglichen Säure in eine solche von relativ höherem Gehalt an Wolframsäure und in freie Arsensäure ein.

Aus der Mutterlauge des eben beschriebenen Salzes scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten ein weisses Salz in Form kleiner verfilzter Nadeln aus.

Leider gelang es nicht, eine für die Analyse ausreichende Menge desselben in genügender Reinheit zu erhalten.

Arsenwolframsaures Kali.

Versetzt man die Lösung der Arsenwolframsäure mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali, so scheidet sich sogleich ein weisser voluminöser Niederschlag aus.

Durch anhaltendes Kochen mit starker Kalilauge geht dieser Niederschlag in Lösung, wahrscheinlich in Folge einer Spaltung der Säure und Bildung der Kalisalze der Componenten.

Wendet man an Stelle des Aetzkalis kohlensaures Kali an, so erhält man, bei gehöriger Verdünnung, namentlich in der Wärme, zunächst eine klare blaugrüne Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich jedoch aus dieser ein weisser, feinkörniger Niederschlag aus.

Da auf diesem Wege kein befriedigendes Resultat erzielt wurde, versuchte Verfasser durch längeres Erwärmen der Säure mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kali die Basis einzuführen.

Es gelang dieses vollkommen.

Bei langsamem Abkühlen der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung schieden sich grosse goldgelbe Krystalle von arsenwolframsaurem Kali aus.

Durch Abschleudern wurden dieselben von der Mutterlauge getrennt und nochmals umkrystallisirt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren nehmen dieselben, wahrscheinlich in Folge einer geringen Reduction, eine tiefgrüne Farbe an.

Während beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbad sich bei langsamem Abkühlen stets grosse Krystalle

ausscheiden, erhält man bei freiwilligem Verdunsten derselben Lösung nur kleine Krystalle.

Wie bei dem Ammonsalz, liess sich auch bei diesem Salz eine Messung der Krystalle nicht ausführen.

In Folge von Verwitterung überziehen sie sich an der Luft schnell mit einer weissen, das Licht nicht reflectirenden Schicht.

Anscheinend sind diese Krystalle monoklin.

Beobachtet wurde:

Prisma ∞ P (110)
Pyramide + P ($\bar{1}$10)
Pinakoid 0 P (001)

In ähnlicher Weise, wie bei der Säure selbst, wurde die Bestimmung der Arsensäure und der Wolframsäure in dem Kalisalze ausgeführt.

Zur Bestimmung des Kalis wurde eine abgewogene Menge des Salzes mit Schwefelpulver gemengt in einem Reductionstiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt.

Die Arsensäure wird dadurch bis auf Spuren in Form von Schwefelarsen verflüchtigt. Das rückständige Gemenge von Schwefelwolfram und Schwefelkalium wurde durch Glühen an der Luft in die betreffenden Oxyde übergeführt.

Der Inhalt des Tiegels wurde in eine Platinschale gebracht, mit Schwefelsäure aufgenommen und dann zur Trockniss verdampft. Diese Operation wurde nochmals wiederholt, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad die Lösung von schwefelsaurem Kali von der Wolframsäure abfiltrirt.

Nach mehrstündiger Einwirkung, wobei sich geringe Mengen von Schwefelarsen abgeschieden hatten, wurde in einen tarirten Platintiegel filtrirt. Nach dem Eindampfen wurde die Schwefelsäure weggeraucht.

Unter Zusatz eines Stückchens kohlensauren Ammons wurde das Salz geglüht und dadurch vollständig in die normale Verbindung übergeführt.

Im Folgenden sind die Resultate der Analyse gegeben.

Es ergaben:

2,7634 gr. des Salzes:
2,3439 gr. WO_3
0,2004 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O =$
0,1213 gr. As_2O_5

3,7428 gr. des Salzes:
0,3837 gr. K_2SO_4
0,207 gr. K_2O.

2,5271 gr. des Salzes:
0,1354 gr. H_2O.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

84,82	%	WO_3
4,39	„	As_2O_5
5,54	„	K_2O
5,36	„	H_2O
100,11	%	

Es verhalten sich demnach:

WO_3		As_2O_5		K_2O		H_2O
84,82		4,39		5,54		5,36
232		230		94,08		18
0,3656	:	0,01909	:	0,05889	:	0,2975
19,13	:	1	:	3,08	:	15,6

Berücksichtigt man, dass das Salz an der Luft ungemein rasch verwittert, so wird man nicht fehlgehen, ihm die Formel zu geben:

$$3\,K_2O,\ As_2O_5,\ 19\,WO_3 + 16\,H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:
WO_3	84,64 %	84,62 %
As_2O_5	4,42 „	4,39 „
K_2O	5,41 „	5,54 „
H_2O	5.53 „	5,36 „
	100,00 %.	100,11 %.

Auch in diesem Falle hat sich aus der ursprünglichen Säure durch Einführen von Basis eine neue Säure gebildet.

Sowohl was das Verhältniss der Arsensäure zur Wolframsäure, als auch die Basicität anbelangt, stimmt diese Säure vollständig mit der überein, von welcher oben das Ammonsalz beschrieben wurde.

Arsenwolframsaures Kupfer.

Versetzt man die wässrige Lösung der Arsenwolframsäure mit kohlensaurem Kupfer in der Wärme, so findet unter Entwicklung von Kohlensäure eine vollständige Umsetzung statt.

Die Lösung bleibt beim Einengen klar; schliesslich erstarrt sie ohne jede Ausscheidung von Krystallen zu einer blaugrünen undurchsichtigen Masse.

Versetzt man dagegen die wässrige Arsenwolframsäure mit einer Lösung von salpetersaurem Kupfer, so geht beim Einengen auf dem Wasserbade Salpetersäure weg.

Bei langsamem Erkalten bedeckt sich der Boden des Gefässes mit einer Kruste blauer, stark glänzender Krystalle von arsenwolframsaurem Kupfer.

Die Krystalle sind meist innig mit einander verwachsen, doch gelingt es zuweilen, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung, frei ausgebildete Individuen zu erhalten.

Diese sind allem Anschein nach rhombische Tafeln.

Zur Analyse wurde das Salz durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Trotz aller Vorsicht gelingt es nicht, eine ammoniakalische Lösung dieses Salzes herzustellen.

Auch in Gegenwart von Weinsäure bildet sich stets ein weisser Niederschlag.

Es wurde daher versucht, zunächst das Kupfer auszufällen, um in der rückständigen Lösung Arsensäure und Wolframsäure zu bestimmen.

Man fällt das Kupfer zweckmässig durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit wenig Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung des Salzes.

Wie mehrfache Versuche zeigten, wird dadurch kein Schwefelarsen mitgefällt.

Durch Reduction, in Folge Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, färbt sich die Lösung tiefblau.

Das Schwefelkupfer wurde, vor Oxydation geschützt, abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als Cu_2S gewogen. Die Lösung, welche die Arsensäure und Wolframsäure enthält, wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt und durch einige Tropfen Salpetersäure oxydirt. Sie nimmt dabei eine goldgelbe Farbe an.

Es gelingt jedoch nicht, aus dieser, dem Kupfersalz entsprechenden Säure durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak eine klare ammoniakalische Lösung zu erhalten, obgleich die Versuche mannigfach variirt wurden.

Da ein Zusatz von Ammoniak nicht thunlich war, wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde durch Eindampfen auf ein geringes Volumen gebracht, oxydirt und in einer Platinschale längere Zeit mit starker Natronlauge erhitzt. Bei anhaltendem Erhitzen bis nahe zum Sieden erhält man auf diese Weise eine klare farblose Lösung.

Das hierbei verwandte Aetznatron war aus Natrium dargestellt und daher möglichst rein.

Die Lösung wurde mit einer, dem angewandten Aetznatron annähernd äquivalenten Menge Chlorammon versetzt und dann noch wässriges Ammoniak im Ueberschuss zugegeben.

Aus dieser Lösung wurde die Arsensäure gefällt, und im Filtrat in der schon früher angegebenen Weise die Wolframsäure bestimmt.

Die Wasserbestimmung wurde, wie bei der Säure selbst, im Kugelrohr ausgeführt. Schon bei 60° beginnt das Wasser zu entweichen und geht dann gleichmässig bis etwa 300° fort.

Die letzten Antheile werden erst beim Erhitzen des Salzes bis zur dunklen Rothgluth ausgetrieben. Das entwässerte Salz erscheint in der Hitze braunroth, nach dem Erkalten dagegen ist es grün, während das wasserhaltige blau ist. Es löst sich weder in kaltem, noch in siedendem Wasser.

In Folgendem ist eine Zusammenstellung der Analysenresultate gegeben.

Es ergaben:

1,1801 gr. des Salzes:
0,0552 gr. Cu_2S
0,0552 gr. CuO
0,0866 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$
0,0524 gr. As_2O_5
0,9488 gr. WO_3
1,4629 gr. des Salzes:
0,1532 gr. H_2O.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

80,40	%	WO_3
4,44	„	As_2O_5
4,68	„	CuO
10,47	„	H_2O
99,99	%.	

Und es verhalten sich:

80,40	4,44	4,68	10,47
232	230	79	18
WO_3	As_2O_5	CuO	H_2O

0,3473	:	0,0193	:	0,05924	:	0,5819
17,96	:	1	:	3,08	:	30,14

Demnach hat das Kupfersalz die Formel:

$$3\,CuO,\ As_2O_5,\ 18\,WO_3 + 30\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
WO_3	80,54 %	80,40 %
As_2O_5	4,44 „	4,44 „
CuO	4,58 „	4,68 „
H_2O	10,44 „	10,47 „
	100,00 %	99,99 %.

Führt man in die Lösung der ursprünglichen Säure die Base eines Schwermetalls ein, so entsteht, wie aus obiger Formel ersichtlich, das Salz einer neuen Säure: Diese ist weder mit der ursprünglichen, noch mit der, dem Ammonsalz entsprechenden, identisch.

Arsenwolframsaures Zink.

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure in der Wärme mit kohlensaurem Zink, so findet eine energische Umsetzung statt.

Die Lösung bleibt nach dem Erkalten vollkommen klar; beim Einengen erstarrt sie jedoch schliesslich zu einer grauweissen undurchsichtigen Masse.

Versetzt man dahingegen die Lösung der Säure mit einer Auflösung von salpetersaurem Zink, so scheiden sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade aus der sehr concentrirten Lösung nach dem Erkalten Krystalle von arsenwolframsaurem Zink aus.

Durch Abschleudern wurden diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt.

Beim freiwilligen Verdunsten scheiden sie sich in gelbgrünen, fettglänzenden Krystallen aus.

Dieselben sind doppelbrechend und allem Anscheine nach rhombische Tafeln.

Bei der Analyse wurde Zinkoxyd, Arsensäure und Wolframsäure in ein und derselben, das Wasser dahingegen in einer besonderen Portion bestimmt.

Das Zink wurde zunächst aus der stark verdünnten Auflösung des Salzes durch etwa sechsstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt. Nach dem Filtriren wurde es getrocknet und mit Schwefelpulver gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoff im Reductionstiegel geglüht.

Dabei muss das Filter, ehe es für sich eingeäschert wird, sehr sorgfältig vom Niederschlag gereinigt werden.

Es wird bei möglichst niedriger Temperatur, bei der das Oxyd sich noch nicht reduciren kann, verbrannt.

In dem Filtrat des Schwefelzinks wurde Arsensäure und Wolframsäure bestimmt. Dieses geschah in der nämlichen Weise, wie dies schon bei dem Kupfersalz ausführlich erörtert wurde.

Die Wasserbestimmung verlief in ähnlicher Weise wie bei dem Kupfersalz. Das entwässerte Salz ist in der Hitze rothbraun, in der Kälte dagegen citronengelb.

Die Analyse ergab folgende Daten:

1,2944 gr. des Salzes gaben:
0,1564 gr. H_2O.

2,2284 gr. des Salzes gaben:
0,012 gr. ZnS =
0,01 gr. ZnO
0,1598 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$
0,0965 gr. As_2O_5
1,7615 gr. WO_3.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

79,05 %	WO_3
4,33 „	As_2O_5
4,51 „	ZnO
12,08 „	H_2O
99.97 %.	

Und es verhalten sich.

WO_3		As_2O_5		ZnO		H_2O
79,05		4,33		4,51		12,08
232		230		80,9		18
0,3407	:	0,01883	:	0,05575	:	0,6713
18,09	:	1	:	2,96	:	35,7

Demnach hat das arsenwolframsaure Zink die Formel:

$$3\,ZnO,\ As_2O_5,\ 18\,WO_3 + 36\,H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:
WO_3	78,85 %	79,05 %
As_2O_5	4,34 „	4,33 „
ZnO	4,58 „	4,51 „
H_2O	12,23 „	12,08 „
	100,00 %.	99,97 %.

Das Zinksalz entspricht demnach, was das Verhält-

niss zwischen Arsensäure und Wolframsäure anbelangt, vollständig dem Kupfersalz:

Dieses Verhältniss ist in beiden Salzen 2 : 18.

Arsenwolframsaures Nickel.

Kohlensaures Nickel wird schon in der Kälte langsam durch die wässrige Lösung der Arsenwolframsäure zersetzt.

Energisch findet diese Umsetzung in der Wärme statt.

Aus der prachtvoll grüngefärbten Lösung scheiden sich jedoch beim Einengen keine Krystalle aus; dieselbe erstarrt vielmehr zu einer grünen, klaren Gallerte, die bei längerem Stehen trübe und undurchsichtig wird.

Ein bei weitem günstigeres Resultat wird erzielt beim Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Nickel.

Beim Eindampfen dieser Mischung entweicht Salpetersäure.

Aus der sehr concentrirten Lösung scheiden sich grüne Krystalle von arsenwolframsaurem Nickel aus.

Die frei ausgebildeten sind anscheinend rhombische Tafeln; meist jedoch erscheinen sie als verworrene Krystallmassen.

Zur Analyse wurde das Salz umkrystallisirt und durch Abschleudern von der Mutterlauge getrennt.

Ein Trocknen über Schwefelsäure ist nicht zulässig, da schon beim Liegen an der Luft das Salz schnell verwittert.

Die wässrige Lösung des Salzes wurde in einer Platinschale bis nahe zum Sieden erhitzt, und dann wurde unter beständigem Umrühren concentrirte reine Natron-

lauge zugesetzt. Dadurch wird das Nickel als Hydroxyd abgeschieden, während der zunächst entstandene weisse Niederschlag bei längerem Erhitzen in Lösung geht.

Durch einen Zusatz von Bromwasser wurde das Nickelhydroxyd in Nickelsuperoxyd übergeführt und, nachdem das überschüssige Brom verjagt war, abfiltrirt.

Da es nicht gelingt, bei einmaliger Behandlung mit Natronlauge eine vollständige Trennung des Nickeloxyds von der Wolframsäure herbeizuführen, wurde das Nickelsuperoxyd auf dem Filter mittelst schwefliger Säure gelöst und nochmals mit starker Natronlauge behandelt.

Nach dem Oxidiren mit Bromwasser wurde das Nickelsuperoxid abfiltrirt und das Filtrat mit dem von der ersten Fällung vereinigt. Das gesammte Filtrat wurde auf dem Wasserbad in einer Platinschale eingeengt und mit einer, dem angewandten Aetznatron annähernd äquivalenten Menge Chlorammon versetzt.

Zu dieser klaren Lösung wurde noch Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt und alsdann die Arsensäure mittelst Magnesiasalz gefällt.

In dem Filtrat der arsensauren Ammoniak-Magnesia wurde in der schon früher erörterten Weise die Wolframsäure bestimmt.

Das Nickelsuperoxyd wurde auf dem Filter in schwefliger Säure gelöst und die Lösung in einen tarirten Platintiegel einfliessen gelassen.

Nach dem Auswaschen wurde 1 cc. Schwefelsäure zugesetzt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade die schweflige Säure verjagt.

Die Lösung wurde dann mit 15 cc. 10 % Ammoniak und 5 gr. schwefelsaurem Ammon versetzt.

Das Nickel wurde hieraus durch einen starken galvanischen Strom ausgefällt.

Nach etwa sechsstündiger Einwirkung liess sich in der rückständigen Lösung Nickel nicht mehr nachweisen.

Die Wasserbestimmung wurde im Kugelrohr ausgeführt.

Beim Entwässern wird das Salz zunächst blaugrün; wasserfrei hat es eine gelbbraune Farbe.

Die letzten Antheile Wassers gehen erst bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur weg.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,2573 gr des Salzes gaben:
0,1602 gr. H_2O.

1,6094 gr. des Salzes gaben:
0,0417 gr. Ni =
0,0531 gr. NiO
0,1386 gr. $MgNH_4As_3O_4 + {}^1/_2\,H_2O$
0,0839 gr. As_2O_5
1,2695 gr. WO_3.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

78,88	%	WO_3
5,21	„	As_2O_5
3,30	„	NiO
12,74	„	H_2O.
100,13	%	

Und es verhalten sich:

WO_3		As_2O_5		NiO		H_2O
78,88		5,21		3,3		12,74
232		230		74,6		18
0,34	:	0,02266	:	0,04424	:	0,70785
15,01	:	1	:	1,96	:	31,25

Demnach kommt dem Salz die Formel zu:

$$2\,NiO,\ As_2O_5,\ 15\,WO_3 + 31\,H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:
WO_3	78,78 %	78,88 %
As_2O_5	5,21 „	5,21 „
NiO	3,37 „	3,30 „
H_2O	12,64 „	12,74 „
	100,00 %.	100,13 %.

Dieses Salz unterscheidet sich von den früher beschriebenen dadurch, dass es einer Säure entspricht, in welcher das Verhältniss zwischen Arsensäure und Wolframsäure 2 : 15 ist.

Arsenwolframsaures Kobalt.

Ein Versuch, das Kobaltsalz durch Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kobalt darzustellen, wurde nicht angestellt.

Bei der Darstellung wurde vielmehr derselbe Weg eingeschlagen, welcher beim Nickelsalz zum Ziele geführt hatte.

Aus der sehr concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in verworrenen Krystallmassen aus.

Bei sehr langsamem Verdunsten jedoch gelingt es, frei ausgebildete Einzelindividuen zu erhalten; anscheinend sind dies monokline, tafelförmig nach dem Brachypinakoid ausgebildete Krystalle.

Wie die meisten Kobaltsalze besitzen sie eine tiefrothe Farbe.

Bei der Analyse wurde zunächst derselbe Weg eingeschlagen wie bei dem Nickelsalz.

Das Kobalt wurde aus der stark alkalischen Lösung als Superoxyd ausgefällt, mittelst schwefliger Säure wieder

gelöst und in derselben Weise wie das Nickel durch einen starken galvanischen Strom als Metall niedergeschlagen und gewogen.

Versetzt man das Filtrat des Kobaltsuperoxyds, in derselben Weise wie dies beim Nickel geschehen, mit Chlorammon, so bildet sich stets ein weisser Niederschlag, obgleich die Versuche mannigfach variirt wurden.

Derselbe Uebelstand zeigt sich bei Zusatz von wässrigem Ammoniak zu dem Filtrat.

Eine Bestimmung der Arsensäure und Wolframsäure in der bei dem Nickelsalz üblichen Weise ist hier daher nicht ausführbar, und wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Eine, in einem Porzellanschiffchen abgewogene Menge des Salzes wurde in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase gebracht. Das eine Ende dieses Rohres war umgebogen und durch einen Kork in eine dreitheilige Vorlage geführt.

Das andere Ende stand mit einem Apparat, welcher einen regelmässigen Strom trockenen Schwefelwasserstoffgases lieferte, in Verbindung.

Nachdem der Schwefelwasserstoff das Rohr passirt hatte, wurde er durch starke Natronlauge in der Vorlage absorbirt.

Das Rohr wurde, sobald der Schwefelwasserstoff etwa 20 Minuten durch den ganzen Apparat gegangen war, allmählich erhitzt. Dabei verliert das Salz das Krystallwasser und nimmt unter Aufblähen eine schwarze Farbe an.

Wird die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so entwickeln sich plötzlich braune Dämpfe von Schwefelarsen. Dieses setzt sich, zum Theil als gelber Anflug, zum Theil auch in Gestalt braunrother Tröpfchen an den kälteren Theilen der Röhre ab.

Ist das Rohr nicht gar zu kurz, so braucht man nicht zu befürchten, dass das Schwefelarsen bis in die Vorlage gelangt.

Steigert man die Temperatur so hoch als es die Glasröhren ertragen, so gelingt es doch nicht, die Arsensäure vollständig in Form von Schwefelarsen abzudestilliren.

Wie mehrfache Versuche zeigten, bleibt stets eine geringe Menge als Schwefelarsen im Schiffchen zurück.

Das Rohr wurde vorsichtig abgekühlt und nach dem vollständigen Erkalten der Schwefelwasserstoff durch trockne Luft verdrängt.

Die Vorlage wurde gegen eine andere, welche mit stark verdünnter reiner Natronlauge gefüllt war, ausgewechselt.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Sauerstoff und Luft wurde durch das Rohr geleitet und vorsichtig erwärmt. Dabei verbrennt sowohl das in dem Schiffchen zurückgebliebene, als auch das an den Rohrwänden haftende Schwefelarsen, zu arseniger und schwefliger Säure.

Mittelst eines Brenners gelingt es leicht, die arsenige Säure in die Vorlage zu treiben. Das in dem Schiffchen enthaltene Schwefelkobalt und Schwefelwolfram wird dagegen zu Kobaltoxyd und Wolframsäure oxydirt.

Der Inhalt der Vorlage wurde in ein Becherglas gespült und durch Einleiten von Chlor die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt.

Durch Eindampfen wurde die Lösung der Arsensäure auf ein geringes Volumen gebracht und mit Ammoniak und einem Viertel ihres Volums Alkohol versetzt. Durch Magnesiasalz wurde hierauf die Arsensäure gefällt.

Der Inhalt des Schiffchens, der aus einem Gemenge von Kobaltoxyd und Wolframsäure besteht, wurde in einen Platintiegel gebracht und mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen.

Dabei wird die Wolframsäure aufgelöst, während das Kobaltoxid sich abscheidet.

Durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser nach dem Erkalten erhält man eine Lösung von wolframsaurem Alkali, welche von dem Kobaltoxid durch Filtriren getrennt werden kann.

Aus der Lösung des wolframsauren Alkalis wurde die Wolframsäure in der schon früher erörterten Weise mittelst Schwefelsäure abgeschieden und bestimmt.

Die Wasserbestimmung verlief in gleicher Weise, wie bei dem Nickelsalz.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

2,3826 gr. des Salzes gaben:
0,0857 gr. Co =
0,1094 gr. CoO.
2,0243 gr. des Salzes gaben:
0,1635 gr. $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O$
0,099 gr. As_2O_5
1,5901 gr. WO_3.
3,5278 gr. des Salzes gaben:
0,4329 gr. H_2O.

Demzufolge ist die procentische Zusammensetzung:

78,55 %	WO_3
4,89 „	As_2O_5
4,58 „	CoO
12,27 „	H_2O
100,29 %.	

Und es verhalten sich:

WO_3		As_2O_5		CoO		H_2O
78,55		4,89		4,58		12,27
232		230		74,6		18
0,3393	:	0,02126	:	0,06139	:	0,6817
15,96	:	1	:	2,89	:	32,06.

Die Formel des Kobaltsalzes ist demnach:

$$3\,CoO,\ As_2O_5,\ 16\,WO_3 + 32\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
WO_3	78,25 %	78,55 %
As_2O_5	4,86 „	4,89 „
CoO	4,72 „	4,58 „
H_2O	12,17 „	12,27 „
	100,00 %.	100,29 %.

Das arsenwolframsaure Kobalt entspricht demzufolge einer Säure, welche von den bis heran besprochenen verschieden ist.

In dieser Säure ist das Verhältniss der Arsensäure zur Wolframsäure 2 : 16.

Aus den angeführten Analysen ist ersichtlich, dass Arsensäure und Wolframsäure in den verschiedensten Verhältnissen zu complexen Säuren zusammentreten.

Es wurden Säuren erhalten, die auf 2 Atome Arsen 9, 15, 16, 18 und 19 Atome Wolfram enthalten.

Diejenige Säure, welche auf 2 Moleküle Arsensäure 9 Moleküle Wolframsäure enthält, wurde frei in Krystallen erhalten; die übrigen sind durch gut krystallisirende Salze repräsentirt.

Aus diesen Salzen können die betreffenden Säuren nach geeigneten Methoden abgeschieden werden. Ob sie jedoch, ohne Zersetzung zu erleiden, zur Krystallisation gebracht werden können, erscheint mehr wie fraglich.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Arsenwolframsäure ging ich zunächst von dem Verhältniss 2 Atome Arsen auf 24 Atome Wolfram (entsprechend der von Sprenger dargestellten Phosphorwolframsäure) aus.

Dieser Versuch verlief resultatlos; ebenso eine Reihe anderer, welche mit stets zunehmendem Gehalt an Arsensäure ausgeführt wurden.

Erst bei einer Zusammensetzung von 2 Atomen Arsen auf 9 Atome Wolfram gelang es, die Säure ohne Zersetzung zur Krystallisation zu bringen.

Unter den anfänglich angestellten Versuchen waren auch solche, bei welchen das jeweilige Verhältniss zwischen Arsensäure und Wolframsäure, wenn auch zuweilen nur annähernd, dem in den verschiedenen Salzen festgestellten entsprach.

Wären also die, den Salzen entsprechenden Säuren ohne Zersetzung krystallisirbar, so hätten sie doch vermuthlich bei diesen, mit Sorgfalt angestellten, Versuchen in Krystallen erhalten werden müssen.

Wegen der verhältnissmässig geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials wurden jedoch Versuche, eine der Säuren aus ihren Salzen abzuscheiden, um sie zur Krystallisation zu bringen, nicht angestellt.

Die Frage bleibt daher immerhin noch eine offene.

Dass Arsensäure und Wolframsäure in den verschiedensten Verhältnissen zu complexen Säuren zusammentreten, entspricht durchaus dem allgemeinen Verhalten dieser Verbindungen.

Es sind 6 verschiedene Phosphorwolframsäuren bekannt.

Debray [1]) beschreibt 2 Arsenmolybdänsäuren; eine, in welcher das Verhältniss der Arsensäure zur Molybdänsäure 2 : 20, eine zweite, in welcher es 2 : 6 beträgt.

Pufahl [2]) erhielt ebenfalls 2 Arsenmolybdänsäuren,

[1]) Compt. rendu 78. 1408.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. Berlin. Jahrg. XVII, pag. 217.

in welchen das Verhältniss der beiden Säuren zu einander 2 : 19 resp. 2 : 18 ist.

Es entsprechen diese beiden Säuren dem von mir dargestellten Kalium- und Ammonium- resp. Kupfer- und Zinksalz.

Seyberth [1]) beschreibt eine Arsenmolybdänsäure, in welcher das Verhältniss der beiden Säuren zu einander 2 : 7 ist, und schliesslich erhielt Gibbs [2]) eine, in welcher dieses Verhältniss 2 : 16 beträgt. Demnach sind bis jetzt 6 verschiedene Arsenmolybdänsäuren bekannt.

Im Vorstehenden ist für die Salze der Arsenwolframsäure lediglich die empirische Formel angeführt; Herr Prof. Dr. A. Claus machte mich darauf aufmerksam, dass erst durch einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen vor allem ihr Interesse bedingt ist.

Die Structur der complexen Säuren findet eine ungezwungene Erklärung, wenn man sie sich aus den einzelnen Säurehydraten durch Anhydrisirung entstanden denkt, und die Bildung derselben führt sich dann auf ganz die nämlichen Vorgänge zurück, wie die der verschiedenen Polychromsäuren, Polywolframsäuren und ähnlicher Säuren.

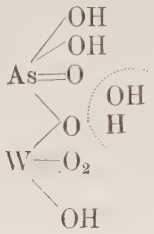
Bei der Bildung der Arsenwolframsäure speciell kann nun ein solches Zusammentreten der Componenten zunächst derart erfolgen, dass unter Wasseraustritt ein Molekül Arsensäure sich mit 1 bis x Molekülen Wolframsäure zu einer stets dreibasischen Säure vereinigt.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges, Berlin, Jahrg. VII p. 391.

[2]) Chemical Journal 1881—1882, pag. 402.

Wir haben daher in der Verbindung:



die einfachste Arsenwolframsäure dieser Reihe. An diese einfachste Säure können sich nun beliebig viele Moleküle Wolframsäure, unter jedesmaligem Austritt eines Moleküls Wasser anlagern und wir erhalten auf diese Weise eine Reihe verschiedener, jedoch stets dreibasischer und gleich konstituirter Arsenwolframsäuren. Wie viele Moleküle Wolframsäure aber mit einem Molekül Arsensäure zusammentreten, ist abhängig von den Umständen, unter welchen die Säure gebildet wird, und bei der Arsenwolframsäure speciell scheint dieses Verhältniss von Arsen und Wolfram durch äussere Einflüsse ungemein leicht variirt zu werden.

Beim Umkrystallisiren der Salze hat man nie eine Garantie, aus der Lösung dasselbe Salz wieder zu erhalten, da beim Krystallisiren aus seiner annähernd reinen Lösung das Salz andern Bedingungen unterliegt, wie bei seiner ursprünglichen Bildung.

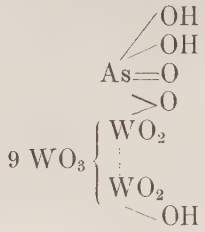
Ohne Frage spielt aber auch die Temperatur eine grosse Rolle.

Der Reihe dieser, immer 3werthigen Arsenwolframsäuren gehören die von mir dargestellten Zink-, Kupfer- und Kobalt-Salze an:

$$3\,ZnOAs_2O_5\,18\,WO_3$$
$$3\,CuOAs_2O_5\,18\,WO_3$$
$$3\,CoOAs_2O_5\,16\,WO_3,$$

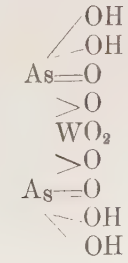
in welchen je zwei Moleküle der dreiwerthigen Säure durch das zweiwerthige Metall verknüpft sind.

Die dem Kupfer- und Zinksalz entsprechende Säure hat die Constitution:



In der nämlichen Weise, jedoch mit einem Molekül Wolframsäure weniger, ist die dem Kobaltsalz zu Grunde liegende Säure konstituirt.

Eine zweite Reihe von Arsenwolframsäuren entsteht durch Zusammentreten von zwei Molekülen Arsensäure mit 1 bis x Molekülen Wolframsäure unter gleichzeitiger theilweiser Anhydrisirung: als Prototyp dieser Verbindungen ist die Säure:



aufzufassen.

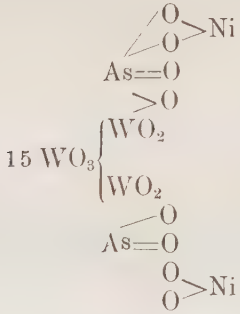
Da die Enden der Kette hier jederseits durch Arsensäure gebildet sind, erhält man stets eine vier-

basische Säure, gleichviel, wieviel Moleküle Wolframsäure zwischen die beiden Moleküle Arsensäure treten.

Der Reihe dieser Säuren entspricht das Nickelsalz

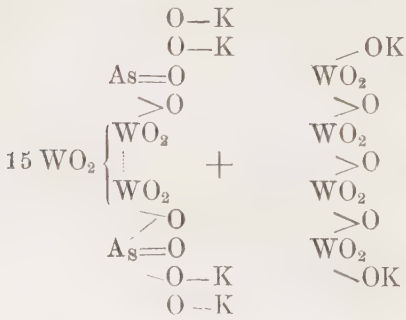
$$2\,NiO\,.\,As_2O_5\,15\,WO_3.$$

Seine Constitution wird durch die Formel ausgedrückt:



Diejenigen Salze, in welchen 6 Atome eines einwerthigen Metalls gebunden sind, kann man als Doppelsalze eines Salzes der vierwerthigen Säure mit einem Salz der einfachen oder einer Polywolframsäure auffassen.

Welche der vierbasischen Säuren dabei zu Grunde zu legen ist, lässt sich ohne Weiteres nicht entscheiden. Würde man mittelst eines Nickelsalzes aus dem Kalisalz $3\,K_2O\,As_2O_5\,19\,WO_3$ durch doppelte Umsetzung das Nickelsalz der vierbasischen Säure mit 15 Molekülen Wolframsäure erhalten, so käme dem Kaliumsalz die Constitution zu:



Eine ähnliche Constitution hätte das ganz gleich zusammengesetzte Ammonsalz.

Ob eine solche Umsetzung bei dem ganzen Verhalten dieser Salze aber überhaupt möglich, erscheint mehr wie fraglich.

Unter den dreibasischen, sowie unter den vierbasischen Arsenwolframsäuren giebt es ohne Zweifel eine, in welcher das Verhältniss zwischen Arsensäure und Wolframsäure den höchsten Grad der Stabilität erreicht hat. Vielleicht gelangt man durch sehr häufiges Umkrystallisiren einer grösseren Menge eines Salzes schliesslich zu einem Salz, welches, auch bei wechselnden äusseren Umständen stets in derselben atomistischen Zusammensetzung aus seiner Lösung sich ausscheidet.

Die sich hierbei ergebende vierbasische Säure würde alsdann den Salzen, welche 6 Atome eines einwerthigen Elements enthalten, und als Doppelsalze mit Wolframaten aufzufassen sind, zu Grunde zu legen sein.

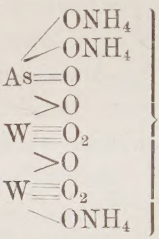
Die grosse Zahl verschiedener Phosphormolybdänsäuren, Phosphorwolframsäuren und Arsenmolybdänsäuren spricht für ein ähnliches Verhalten dieser Verbindungen. Jedoch scheint das, durch äussere Umstände bedingte ungemein leicht variirende Verhältniss zwischen den Componenten der komplexen Säure bei der Arsenwolframsäure ganz besonders stark hervorzutreten.

Schliesslich sei noch die Constitution des durch Zusatz von wässrigem Ammoniak zur Lösung der Säure erhaltenen Ammonsalzes besprochen. Dasselbe scheidet sich nach mehrwöchentlichem Stehen aus dem anfänglich entstandenen schleimigen Niederschlag in weissen Krystallen aus. Die Analyse dieses Salzes gab die empirische Formel $7 . (NH_4)_2O . As_2O_5 . 14 WO_3$. Halbirt man, so kommen auf 7 Moleküle Wolframsäure 1 Molekül Arsensäure und 7 Ammoniumreste.

Voraussichtlich ist dieses Salz ein Doppelsalz, welches

sich von einer dreibasischen Säure ableitet, durch Zusammentreten des Ammoniumsalzes derselben, mit dem im triklinen System krystallisirenden wolframsaurem Ammon von der Formel $(NH_4)_4W_5O_{17} + 5\,H_2O$.

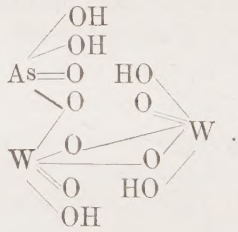
Seine Constitution wäre demnach:



$(NH_4)_4W_5O_{17}$.

Berücksichtigt man dabei ausserdem, dass das Salz $(NH_4)_4W_5O_{17}$ sich nur als Doppelsalz auffassen lässt, so ersieht man, wie complicirt diese Verhältnisse unter Umständen werden können.

Die Verbindung von Arsenwolframaten mit Wolframaten zu einem einheitlichen Molekül des Doppelsalzes erklärt sich in einfacher Weise derart, dass in beiden Componenten doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms in einfache übergeht, und die freie Affinität des Sauerstoffatoms des einen Componenten, sich mit der frei gewordenen Affinität des Wolframatoms des andern verbindet und umgekehrt. Das folgende Schema veranschaulicht den einfachsten Fall:



Ob diese kreuzweise Bindung einfach oder mehrfach erfolgt, ob sich dabei auch das an Arsen doppelt ge-

bundene Sauerstoffatom betheiligt, oder eventuell dieses ausschliesslich, darüber lässt sich vorläufig wohl kaum entscheiden.“

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin angefertigt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. R. Finkener zu Berlin, sowie Herrn Professor Dr. A. Claus zu Freiburg i. B. und den Assistenten an dem Laboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin, Herrn Dr. M. Sprenger und Herrn Carl Baerwald, sage ich an dieser Stelle für die Freundlichkeit, mit der sie mich stets durch Rath und That unterstützten, meinen verbindlichsten Dank.